

УДК 548.0

## ПРИНЦИП МИНИМУМА СТРУКТУРНОЙ ДИССИММЕТРИЗАЦИИ И ЕГО НАРУШЕНИЕ РЕДКИМИ НОВЫМИ МИНЕРАЛАМИ

© 2002 г. Член-корреспондент РАН В. С. Урусов

Поступило 22.05.2002 г.

К вопросу о симметрии кристаллических веществ, органических, неорганических и особенно минералов, исследователи обращались уже давно, по крайней мере с середины XIX века, и систематически по мере накопления знаний обновляли эти сведения. В табл. 1 приведены сведения о распределении минеральных видов по семи сингониям на основании сводок в работах В.И. Вернадского [1], В. Новацкого [2] и И.И. Шафрановского [3], а также результаты статистической обработки современных банков данных [4, 5] и монографии [6], содержащих сведения о структуре минералов.

Из табл. 1 можно видеть, что, несмотря на рост числа минеральных видов с 1855 по 1982 г. более чем в 4 раза, их относительное распределение по сингониям изменилось несущественно (несколько особняком стоит статистика В. Новацкого, который включил в нее только около половины известных в 1942 г. минеральных видов, преимущественно с высокой симметрией). Это привело И.И. Шафрановского [3] к известному эмпирическому обобщению, согласно которому распределение структур минералов по категориям сингоний, сингониям, типам и видам симметрии “стремится к определенным константам”, несмотря на увеличение общего количества структур за время их изучения в несколько раз. Он повторил догадку В.И. Вернадского, который еще в начале прошлого века писал [1]: “процентное отношение не изменится, если даже взять другой период истории науки”. Поэтому еще 20 лет назад были основания надеяться, что уже установленные статистические закономерности должны быть справедливыми на долгое время, возможно навсегда.

Кроме того, В.И. Вернадский [1], вероятно, впервые провел сравнение симметричной статистики по минералам и неорганическим соединениям, ссылаясь как на работу Раммельсберга 1882 г., так и на собственные наблюдения 1903 г.

В табл. 2 приведены эти данные вместе с результатами статистической обработки структурных данных современного банка данных ICSD-2000 [7]. Они ясно свидетельствуют о том, что симметричная статистика искусственных веществ изменилась за первые 20 лет наблюдений сравнительно мало и довольно существенно – за последнее столетие. Для минералов наиболее характерным является заметное снижение доли кубических и повышение доли триклинных минеральных видов. Этот факт получает простое объяснение в известном законе Федорова–Грота, согласно которому более простым по составу веществам свойственна более высокая симметрия. Очевидно, что с развитием аналитической и структурной техники в число объектов минералогии вовлекались все более и более сложные и редкие минеральные виды. Ниже мы еще раз вернемся к этому наблюдению.

В свое время В.И. Вернадский обратил внимание на два обстоятельства: во-первых, на относительное преобладание моноклинной и ромбической сингоний и, во-вторых, на резкое увеличение доли высокосимметричных (высшая  $H$  + средние  $M$  категории симметрии) веществ среди минералов, 38.2%, по сравнению с искусственными веществами, всего 15.2%. Если определить индекс симметричности как отношение  $\vartheta = (H + M)/L$ , где  $L$  – доля структур низшей категории, то для минералов  $\vartheta = 0.62$ , тогда как для искусственных соединений, известных к 1903 г.,  $\vartheta = 0.18$ . Вслед за своими предшественниками (Малляр, Вырубов) В.И. Вернадский пытался объяснить это обстоятельство возможным строением оптически изотропных (кубических) и одноосных (гексагональных, тригональных и тетрагональных) кристаллов из тонких сростков (двойников) менее симметричных индивидов. Эта трактовка оказалась верной только в некоторых частных случаях.

Вместе с высоким значением  $\vartheta$  для минералов важно отметить и тот факт, что почти 2/3 всех структур минералов принадлежат к 7 голоэдрическим (полносимметричным) классам для всех категорий симметрии [3]. Следовательно, структура минерала стремится сохранить по возмож-

**Таблица 1.** Распределение минеральных видов по сингониям (в процентах от общего числа) по наблюдениям с 1855 по 2000 гг.

Автор, год, Σ	Трикл.	Мон.	Ромб.	Тетраг.	Тригон.	Гексаг.	Кубич.
Науманн, 1855; Σ = 456	5.0	30.4	23.6	8.4	10.0	5.5	17.0
Лебедев, 1891; Σ = 644	5.0	31.5	25.0	7.0	9.8	6.2	15.0
Вернадский, 1902; Σ = 763	6.0	28.2	27.5	6.4		15.2*	16.6
Новацкий, 1942; Σ = 519	1.7	22.0	22.4	9.8	12.1	8.9	23.1
Поваренных, 1966; Σ = 1296	6.7	30.0	21.3	10.0	10.9	7.9	13.1
Шафрановский, 1982; Σ = 1957	7.4	30.5	23.0	9.5	9.7	7.5	12.3
MINCRYST, 1997–2000; Σ = 2820	8.5	31.0	21.8	8.0	11.0	7.5	12.5
Minspec V.3.0, 1995; Σ = 2840	10.5	35.1	21.2	7.5	12.4	5.8	7.5
Николаев, 2000; Σ = 3958	9.0	33.1	21.8	7.7	8.9	9.8	9.6

\* Здесь и в табл. 2: гексагональные + тригональные структуры.

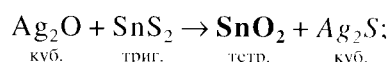
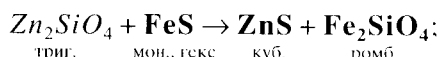
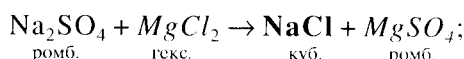
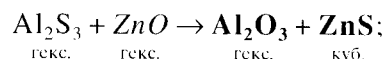
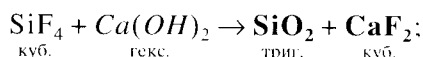
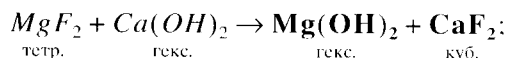
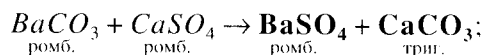
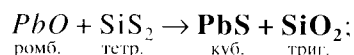
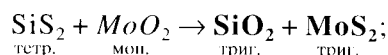
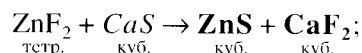
**Таблица 2.** Распределение неорганических соединений по сингониям по статистическим данным с 1882 по 2000 гг.

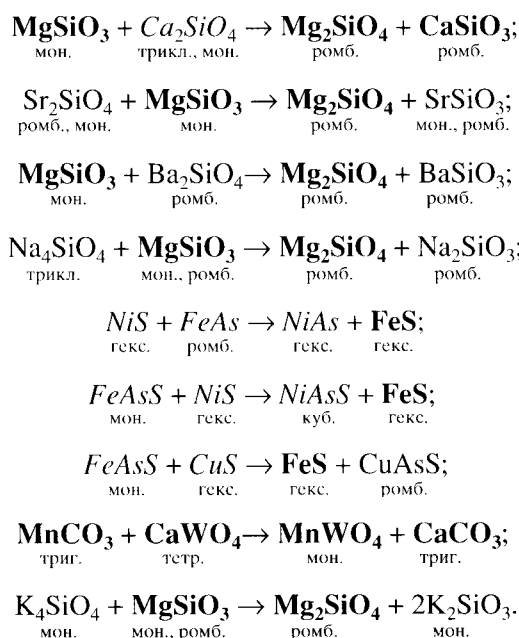
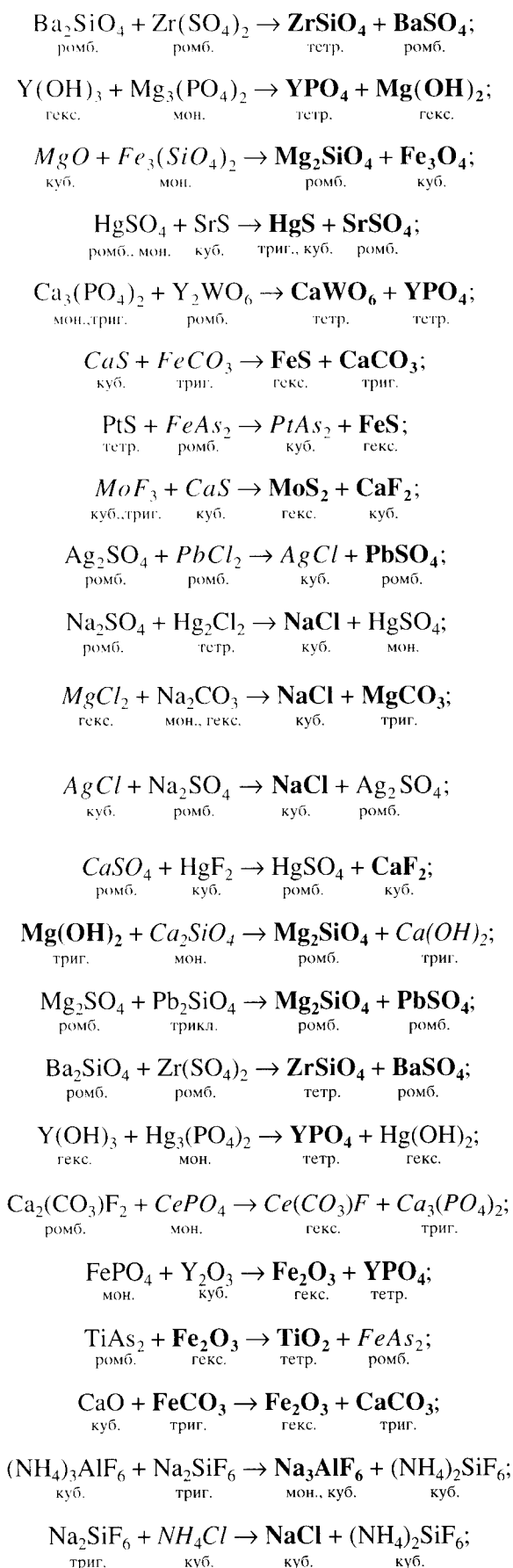
Автор, год, Σ	Трикл.	Мон.	Ромб.	Тетраг.	Триг.	Гекс.	Куб.
Раммельсберг, 1882; Σ = 2377	9.9	40.6	31.4	5.5		7.3*	5.2
Вернадский, 1902; Σ = 4902	10.9	43.4	30.5	4.6		6.5*	4.1
ICSD-2000, Σ = 56000	5.0	21.0	24.0	15.0	11.0	7.0	17.0

ности полный набор элементов симметрии, разрешенный для данной метрики элементарной ячейки.

Подтверждением вывода о более высокой симметрии устойчивых в природе минералов относительно менее распространенных и тем более редких минеральных видов или искусственных соединений может быть получено путем изучения изменения симметрии в обменных кислотно-основных взаимодействиях, приводящих к своеобразному механизму “естественного отбора” минералов [8, 9]. Ниже приведены примеры таких реакций, в правой стороне которых находится устойчивая (“отобранная природой”) пара веществ, а слева – “реагенты”, которые чаще всего не реализуются в виде минералов или относятся к сравнительно редким. Можно видеть, что увеличение устойчивости сопровождается общим повышением симметрии, или сохранением симметрии, когда направление реакции может изменяться в зависимости от условий образования соответствующей минеральной ассоциации (коэффициенты реакций для простоты опущены, распространенные минералы выделены жирным шрифтом, редкие и относительно мало распрост-

раненные – курсивом, искусственные вещества показаны обычным шрифтом):





Таким образом, на основании статистических данных примерно 20-летней давности и их анализа можно сделать определенный вывод о более высокой средней симметрии, или м и н и м а л ь - н о й д и с с и м м е т р и з а ц и и (и более высокой устойчивости) природных минералов, прошедших своеобразный “естественный отбор”, по сравнению с синтетическими соединениями, полученными в лаборатории.

Несмотря на то, что современные статистические данные обнаруживают более сложную картину, они не отменяют сделанный выше вывод. Однако результаты обработки современных банков данных: ICSD-2000 [7] – по структурам неорганических веществ (включая минералы, всего около 56 тысяч структур) и банков данных по минералам, включающих от 2800 до 3960 минеральных видов [4–6] и представленных в последних строках табл. 1 и 2, оказались несколько неожиданными. Можно видеть, что для последних двух статистик минералов в табл. 1 характерны пониженные индексы симметричности  $\vartheta = 0.49$  и  $0.54$  соответственно, по сравнению с  $\vartheta = 0.64(3)$  для всех предыдущих выборок (за исключением статистики Новацкого). Доля голоэдрических структур также падает и составляет в среднем 62 вместо 67% для предыдущих выборок. В то же время индекс симметричности  $\vartheta$  для неорганических соединений в целом около 1.0 и доля голоэдрических структур для них в среднем составляет 72%. Подобные же соотношения можно получить из работы [10], где для выборки минеральных видов числом 1967 индекс  $\vartheta = 0.67$ , а для значительно большего числа минералов (2607) с учетом более поздних находок редких минералов  $\vartheta = 0.60$ ; то же значение  $\vartheta$  сохраняется для более недавней и полной статистики (3364 минеральных вида) [11].

Таким образом, накопленные за последнее время данные обнаруживают противоположные тенденции для природных минералов и искусственных неорганических соединений. Объяснение повышения доли высокосимметричных структур среди неорганических соединений, на наш взгляд, весьма тривиальное и заключается в относительном накоплении данных по структурным аналогам наиболее распространенных структурных типов, таких как кубические (или псевдокубические) перовскиты (сегнетоэлектрики и высокотемпературные проводники), шпинели (ферриты), полупроводниковые материалы и люминофоры на основе кубических структур сфалерита и флюорита и т.п.

Противоположная тенденция для минералов объясняется, наоборот, относительным ростом доли редких минералов, открытие которых, подчас в единственном месторождении и в ничтожных количествах, стало возможным в последние два–три десятилетия благодаря применению микроскопической техники (микрозондовый анализ, электронная микроскопия и др.). За последние годы открывается около 50 новых минералов ежегодно; из них половина представлена химическими и структурными аналогами ранее известных минералов [12]. Обнаружение новых минералов связано с необычностью, подчас даже экстремальностью, геохимической обстановки (состава минералообразующей среды, необычных физико-химических параметров). Такие условия создаются в высокощелочных породах, особенно их производных – пегматитах и гидротермалитах, где кристаллизация идет из горячих водных растворов, насыщенных редкими и летучими компонентами. Только за последние 10 лет в таких породах открыто более 90 новых минералов. Немало новых открытий дают продукты современной фумарольной деятельности на активных вулканах (не менее 20 новых минералов) и особенно зоны окисления сульфидных, теллуридных, арсенидных и урановых руд (более 100 новых минералов за последние 10 лет). В последнем случае огромную роль в минеральных новообразованиях играют микроорганизмы и органическое вещество почв. Так, только один первичный кубический минерал – блеклая руда – дает при разложении на земной поверхности более 30 различных арсенатов и сульфатов меди, железа и цинка, самородные серебро, медь и ртуть, оксиды сурьмы и много других редких минералов [12, 13]. В таком процессе происходит не только усложнение состава, в частности появление водосодержащих и легкорастворимых минеральных фаз, таких как сульфаты и арсенаты [13], но и значительное общее понижение симметрии.

В конечном счете к редким минералам относится около 80% всех известных сейчас природных соединений, а содержащих гидроксил-ион или воду, половина из которых образована в земной коре и биосфере, более 70%. Именно они имеют наиболее сложный состав и пониженную симметрию [6]. Так, 165 новых минералов щелочных пород Кольского полуострова обнаруживают пониженную, по сравнению со средними величинами в 1.8 и 2.9 раза, долю минералов кубической и тетрагональной сингоний соответственно, но зато повышенную в 1.4 и 1.3 раза – долю триклинных и ромбических минералов [6].

В заключение уместно вспомнить слова одного из крупнейших исследователей обсуждаемой проблемы – И.И. Шафрановского, который писал [14]: ... “симметричная статистика минералов учитывает лишь количества отдельных минеральных видов, уравнивая тем самым широко распространенные минералы (такие, например, как кварц, полевые шпаты и др.) с редчайшими, а иногда и единичными находками. Для того, чтобы оттенить это обстоятельство, следовало бы в нашем сравнении добавить к минералогической “клавиатуре” еще и “педаль”, на которые как бы нажимает природа при создании важных минералов”. Как мы видели выше, “педаль распространенности” нажимает с особой силой на более симметричные кристаллические постройки. Если бы удалось ввести “весовую функцию”, пропорциональную распространенности, то вывод о стремлении кристаллического вещества в равновесных процессах минералообразования к наиболее высокой симметрии, не только сохраняет и сейчас свою справедливость, но может оказаться еще более сильным. Однако более глубокий анализ требует изучения распространенности пространственных групп симметрии.

Автор благодарит А.А. Ярошевского за интересную дискуссию и полезные замечания, а Л.Е. Терентьеву за большую помощь в обработке новых баз данных.

Финансовая поддержка была оказана РФФИ (гранты 00–15–98582 и 02–05–64845).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. Кристаллография. Избранные труды. М.: Наука, 1988.
2. Nowacki W. // *Helv. chim. acta*. 1942. V. 25. P. 863–880.
3. Шафрановский И.И. // *Зап. ВМО*. 1983. Ч. 112. Т. 2. С. 177–184.
4. Чичагов А.В., Варламов Д.А. WWW: MINCRYST. 1997–2002. Черноголовка. ИЭМ РАН.
5. Белаковский Д.И., Фивейский Д. *Minspec V. 3.0*. М.: Минералог. музей им. А.Е. Ферсмана РАН. 1995.

6. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
7. Inorganic Crystal Structure Database. 1983–2000. Karlsruhe: FIZ, 2000.
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука. 1975.
9. Урусов В.С. // Сорос. образоват. журн. 1998. Т. 4. 50–56.
10. Шафрановский И.И., Шафрановский Г.И. Гармония мира минералов. СПб., 1992.
11. Пинский Э.М., Шередко В.А. // ДАН. 1998. Т. 358. № 6. С. 803–805.
12. Пеков И.В. // Сорос. образоват. журн. 2001. Т. 7. С. 65–74.
13. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 335 с.
14. Шафрановский И.И. // Тихоокеан. геология. 1985. № 2. С. 83–86.